**PCT** 

WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B29C 33/60, C08K 5/521, 5/19, C08G 18/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/16602

A2

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

8. April 1999 (08.04.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/05873

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. September 1998

(16.09.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 42 870.3

29. September 1997 (29.09.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

5) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAAS, Peter [DE/DE]; Zwengenberger Strusse 43, D-42781 Haan (DE). PAUL, Reiner [DE/DE]; Unterberg 31, D-42799 Leichlingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT: D-51368 Leverkusen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts.

(54) Title: IMPROVED INTERNAL RELEASE AGENTS FOR PRODUCING POLYURETHANE MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: VERBESSERTE, INTERNE TRENNMITTEL FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYURETHANFORMKÖRPERN

### (57) Abstract

The invention relates to improved internal release agents with a base consisting of special ammonium or metal salts of phosphoric acid esters, ammonium salts of carboxylic acids and/or ammonium or metal salts of sulphonic acids for producing cellular or compact polyurethane moulded bodies. Said moulded bodies are optionally reinforced with glass fibres and/or natural fibres. The polyurethane roulded bodies produced according to the inventive method can be laminated or coated with other materials.

#### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte, interne Trennmittel auf Pasis von speziellen Ammonium- oder Metallsalzen von Phosphorsäureestern, Ammoniumsalzen von Carbonsäuren und/oder Ammonium- oder Metallsalzen von Sulfonsäuren für die Herstellung von zelligen oder kompakten, gegebenenfalls durch Glasfasern und/oder Naturfasern verstärkten Polyurethanformkörpern. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanformkörper können mit anderen Materialien kaschiert oder überzogen sein.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
ΑT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten vor
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko	-	Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	ΥU	Jugoslawien
Cl	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen	2711	Zimbaowe
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumānien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# Verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern, insbesondere solchen, die mit anderen Materialien kaschiert oder überzogen sind.

Interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern, insbesondere Polyurethanschäumen, sind seit langem bekannt. So werden beispielsweise in DE-A 21 21 670, 19 53 637 und 23 07 589 Trennmittel bei der Herstellung von Schaumstoffen beschrieben, die aus Salzen von aliphatischen Carbonsäuren mit vorzugsweise primären Aminen oder Amid- oder Estergruppen enthaltenden Aminen bestehen, deren Gesamtkohlenstoffzahl mindestens 25 Kohlenstoffatome beträgt.

15

20

25

10

5

In US 4.024.088 sind u.a. Organophosphorverbindungen als interne Trennmittel erwähnt, die mindestens 8 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Weiterhin sind aus US 4.098.731 interne Trennmittel bekannt auf Basis von Metallsalzen einer Carbonsäure, Amidocarbonsäure, Phosphorsäure oder Borsäure in Kombination mit bestimmten tertiären Aminen. US 4.098.731 beschreibt ebenfalls interne Trennmittel bei der Herstellung von Polyurethanformkörpern auf Basis von Salzen von Carbonsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und tertiären Aminen. Desweiteren sind aus US 4.220.727 interne Trennmittel bekannt, die u.a. bestehen aus Metallsalzen von Fettsäuren und bestimmten quaternären Aralkylammoniumsalzen. Zink-carboxylate mit langkettigen Carboxylresten (8 bis 24 Kohlenstoffatomen) als interne Trennmittel sind bekannt beispielsweise aus US 4.519.965, US 4.581.386 und US 4.111.861. Darüber hinaus ist die Verwendung von höheren Fettsäureestern als Trennmittel aus US 4.130.698 bekannt.

30

Die bislang bekannten Trennmittel besitzen die verschiedensten Nachteile bei der Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern. So neigen die Metallsalze von höheren Carbonsäuren nach einiger Zeit zur Kristallisation und Gelbildung, wenn sie den Ausgangskomponenten für die Herstellung von Polyurethan-

10

20

25

30

formkörpern zugesetzt werden, wodurch die Viskosität und das Fließverhalten der Polyurethanmassen nachteilig verändert werden. Bei anderen Trennmitteln, speziell bei solchen mit unpolaren oder polaren Komponenten, bildet sich wegen der häufig nicht ausreichenden Löslichkeit der Komponenten in den Polyurethanausgangsstoffen ein zweiphasiges System aus, was zu Verarbeitungsschwierigkeiten bei den Polyurethanformmassen führt.

Ein weiterer großer Nachteil der bislang bekannten internen Trennmittel ist das sogenannte Aufbauen in der Form, wodurch sich bei längeren Zyklen die Formkonturen allmählich zusetzen. Die verklebten und mit Polyurethanmassen zugesetzten feinen Formkonturen bei den verwendeten Formen können nur durch anschließendes aufwendiges Reinigen in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt werden, was natürlich eine Produktionsunterbrechung erzwingt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, interne Trennmittel zur Verfügung zu stellen, die die oben geschilderten Nachteile der bisherigen Trennmittel vermeiden und daher insgesamt ein verbessertes Eigenschaftsbild aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern bestehend aus

a) Ammonium- oder Metallsalze von Phosphorsäureestern der Formel (I)

wobei

R für  $C_1$ - $C_{10}$ -, bevorzugt  $C_4$ - $C_8$ -Alkyl steht,

X OR1 mit R1 gleich R oder O-Y+ bedeutet und

Y für NH<sub>4</sub> und N(R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup>,R<sup>4</sup>,R<sup>5</sup>) steht, wobei R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeuten, wobei der C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest durch OR<sup>6</sup> oder NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein kann und R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die Bedeutung für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl besitzen,

oder wobei R2 bis R5

$$(CH_2)_m N R^9$$
 bedeuten,

10 worin

R<sup>8</sup> und R<sup>9</sup> gleich oder verschieden sind und für C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl oder Wasserstoff stehen,

m eine ganze Zahl von 2 bis 4 und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten,

oder

20

25

15

5

- Y für Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (Mendelejew) steht,
- b) Ammoniumsalze von Carbonsäuren der Formel (II)

$$R^{10}COO^ Z^+$$
 (II),

worin

10

20

25

4

- R<sup>10</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, steht und
- Z die Bedeutung von Y besitzt mit Ausnahme der genannten Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

und/oder

c) Ammonium- oder Metallsalze von Sulfonsäuren der Formel (III)

$$R^{11} - S - O Y^{\dagger}$$
 (III),

worin

15 R<sup>11</sup> die Bedeutung von R<sup>10</sup> hat und Y die in Formel (I) angegebene Bedeutung besitzt.

Als C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylreste der obengenannten Formeln werden besonders genannt: n-Butyl, iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, n-Propyl, iso-Propyl, Ethyl, Methyl, Nonyl, Decyl, insbesondere n- und iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl.

Der Rest Y der obengenannten Formel steht besonders bevorzugt für  $NH_4^{\oplus}$ ,  $N(CH_3)_3H^{\oplus}$ ,  $N(C_2H_5)_3H^{\oplus}$ ,  $N(C_2H_5)_4^{\oplus}$ ,  $HO-CH_2CH_2-N(CH_3)_2H^{\oplus}$ ,  $NH_2(CH_2)_3N(CH_3)_2H^{\oplus}$ ,  $(CH_3)_2N-(CH_2)_3-N(CH_3)_2H^{\oplus}$ ,

 $\text{CH}_{3}\text{O-}(\text{CH}_{2})_{2}\text{-N}(\text{CH}_{3})_{2}\text{H}^{\oplus}\text{, HO-CH}_{2}\text{-CH}_{2}\text{-NH}_{3}^{\oplus}\text{, (HO-CH}_{2}\text{-CH}_{2})_{2}\text{NCH}_{3}\text{H}^{\oplus}\text{,}$ 

$$(\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2)_2\text{NH}_2^{\oplus}, (\text{CH}_3)_2\text{N--}(\text{CH}_2)_2^{-}\text{N--}(\text{CH}_2)_2^{-}\text{--N(CH}_3)_2\text{H}^{^{+}},$$

20

$$(CH_3)_2N = \begin{pmatrix} CH_3 \\ | \\ (CH_2)_m - N \end{pmatrix}_0 - (CH_2)_m - N(CH_3)_2H^*$$

Bevorzugt steht m für eine ganze Zahl von 2 und 3 und n für 1 bis 3.

Als Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente sind insbesondere zu nennen: Lithium, Natrium, Kalium.

Als Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern sind folgende Salze besonders geeignet:

15  $HOCH_2-CH_2NH_3+(C_4H_9O)_2P(O)O^-$ 

$$NH_2$$
- $(CH_2)_3N(CH_3)_2H^+(C_4H_9O)_2P(O)O^-$ 

$$^{\oplus}$$
NH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> 2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>P(O) O<sup>-</sup>

HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>+ (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub> P(O) O<sup>-</sup>

25  $NH_2$ - $(CH_2)_3N(CH_3)_2H^+(C_8H_{17}O)_2P(O)O^-$ 

15

6

O | | | 2 HC — NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H
$$^{\dagger}$$
 2 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>P(O)O

HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-COO

HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-

$$HO-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2H^+$$
  $CH_3-SO_3$ 

10  $Na^{+}(C_4H_9O)_2P(O)O^{-}$ 

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ || \\ \text{H-C-NH--(CH$_2)$_3-N(CH$_3)$_2$H$^+} \quad \text{C$_7$H$_{15}$--COO}^- \end{array}$$

Ganz besonders bevorzugt sind folgende Salze:

10

15

20

25

Wie erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen Trennmittel für die Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern.

Die Polyurethanformkörper können in üblicher Weise hergestellt werden durch Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten oder Polyisocyanatprepolymeren mit
- b) mindestens einer mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisenden Verbindung mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, gegebenenfalls in Gegenwart von Kettenverlängerern vom Molekulargewicht von 32 bis 399, wobei die Umsetzung der Komponenten a) und b) gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und/oder organischen Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren sowie weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen durchgeführt werden kann.

Zusätzlich zu den obengenannten Additiven können den erhaltenen Polyurethanmassen bei der Verarbeitung noch organische sowie anorganische Füllstoffe zur Verstärkung der Formkörper zugegeben werden. Genannt seien beispielsweise Glasfasern, Wollastonit, Sisal, Flachs, Jute, Hanf und/oder Holzspäne.

Als Stabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein kurzkettiges Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-PS 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 sowie US-PS 2 917 480 beschrieben.

Als Katalysatoren sind z.B. zu nennen: tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendi-

WO 99/16602 PCT/EP98/05873

amin, Pentamethyl-diethylentriamin und höhere Homologe (DE-A 2 624 527 und 2 624 528), 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazin, Bis-(dimethylaminoalkyl)-piperazine, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandimin, N,N-Dimethyl-ß-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, monocyclische und bicyclische Amidine sowie Bis-(dialkylamino)-alkyl-ether wie 2,2-Bis-(dimethylaminoethyl)-ether, jedoch auch Metallcarboxylate wie Kaliumacetat oder Kaliumoctoat.

5

20

25

30

Als Katalysatoren können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, verwendet werden. Als organische Zinnverbindungen kommen neben schwefelhaltigen Verbindungen, wie Di-n-octyl-zinnmercaptid, vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren, wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z.B. Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat, in Betracht.

Um beispielsweise zellige Polyurethanformkörper zu erhalten, kann die Umsetzung der Komponente a) mit der Komponente b) wie erwähnt mit Wasser und/oder organischen Treibmitteln durchgeführt werden. Als organische Treibmittel kommen alle bekannten Treibmittel in Frage, insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, c-Pentan und iso-Pentan, sowie fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrafluorethan und Monofluordichlorethan.

Als Polyisocyanate oder Polyisocyanatprepolymere (Komponente a)) kommen die bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, vorzugsweise die aromatischen, mehrwertigen Isocyanate in Frage, wie sie beispielsweise in EP-A 364 858 genannt sind. Besonders geeignet sind die Toluylendiisocyanate und die Diphenylmethandiisocyanate, deren Modifizierungsprodukte oder ihre entsprechenden Prepolymere, die durch Urethan-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid- oder Uretdion-Gruppen modifiziert sein können. Insbesondere werden als aromatische Polyisocyanate genannt: 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder Roh-Methyldiisocyanat-Typen.

10

Die Herstellung entsprechender Naturfasermatten- bzw. Glasfasermatten- verstärkter PUR-Formkörpern aus blähmittelfreien oder fast blähmittelfreien PUR-Reaktionsgemischen erfolgt nach dem Formpreßverfahren bei Werkzeugtemperaturen von ca. 95 bis 135°C.

Wie bereits zuvor erwähnt, bewirken die erfindungsgemäßen Trennmittel ein hervorragendes Trennvermögen, ein gutes Fließ- und Tränkungsverhalten bei den Einsatzkomponenten a) und b) zur Herstellung der Polyurethanmassen und neigen nicht zum Aufbau in der Form, d.h. eine Verschmutzung der Form durch sich absetzende Polyurethanmassen wird vermieden.

### **Beispiele**

### Beschreibung der Rohstoffe

# 5 I) Erfindungsgemäße Trennkomponenten (TK)

Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 145 g (1 mol) 3-Dimethylaminopropylharnstoff bei 30°C:

Säurezahl: 158 mg KOH/g

Fp.: 105°C

10

15

20

2. 
$$C_{4}H_{9}O_{2}PO_{2}^{-1}$$

aminopropylformamid bei 30°C:

Säurezahl: 165 mg KOH/g

Fp.: 35°C

3. 
$$HOC_2H_4-N(CH_3)_2H^+ (C_4H_9O)_2PO_2^-$$

Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 130 g (1 mol) 3-Dimethyl-

25 Säurezahl: 187 mg KOH/g

4.  $HOC_2H_4-N(CH_3)_2H^+(C_8H_{17}O)_2PO_2^-$ 

Aus 322 g (1 mol) Bis-2-ethylhexylphosphat durch Zutropfen von 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

- 5 Säurezahl: 135 mg KOH/g
  - 5.  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+ C_7H_{15}-COO^-$

Aus 144 g (1 mol) 2-Ethylhexansäure und 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

10 Säurezahl: 240 mg KOH/g

6.  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+$   $CH_3C_6H_4-SO3^-$ 

Aus 172 g (1 mol) 4-Methylbenzolsulfonsäure und 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

Säurezahl: 213 mg KOH/g

### II) Polyole

20 Polyol 1

15

Polyetherpolyol der OH-Zahl 470, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 80 Gew.-Teilen Zucker, 15 Gew.-Teilen Propylenglycol und 5 Gew.-Teilen Wasser.

25 Polyol 2

Polyetherpolyol der OH-Zahl 380, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 45 Gew.-Teilen Zucker, 50 Gew.-Teilen Diethylenglycol, 5 Gew.-Teilen Wasser.

30 Polyol 3

Polyetherpolyol der OH-Zahl 865, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Trimethylolpropan.

WO 99/16602 PCT/EP98/05873

Polyol 4

Polyetherpolyol der OH-Zahl 515, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Propylenglycol.

## 5 Polyol 5

Polyetherpolyol der OH-Zahl 475, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 80 % Zucker und 20 % Propylenglycol.

Polyol 6

Polyetherpolyol der OH-Zahl 1000, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Trimethylolpropan.

Polyol 7

Polyetherpolyol der OH-Zahl 640, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Ethylendiamin als Starter.

Polyol 8

Polyetherpolyol der OH-Zahl 480, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Ethylendiamin als Starter.

20

30

Polyol 9

Polyetherpolyol der OH-Zahl 42, hergestellt durch Addition von 86 % Propylenoxid und 14 % Ethylenoxid an Propylenglycol als Starter.

## 25 III Polyisocyanate

Polyisocyanat, hergestellt durch Umsetzung von Fettsäurepolyester C der DE-OS 2 307 589 zum Prepolymer gemäß Beispiel 1 der DE-OS 2 307 589 mit einem NCO-Gehalt von 28,4 %.

### Ausführungsbeispiele

Die Reaktionskomponenten wurden zur Herstellung von dünnwandigen Verkleidungsteilen und Plattenmustern eingesetzt. Die Fertigung erfolgte unter den üblichen PUR-Verarbeitungsbedingungen.

Die Rohstofftemperaturen bei der Verarbeitung lagen zwischen 25 und 30°C.

### Rezeptur 1

10

15

20

5

40	GewTeile
50	II.
10	н
10	11
0,15	. 11
0,5	ti
129	11
	50 10 10 0,15

Ca. 250 g der Rezeptur 1 wurden beidseitig auf eine Naturfasermatte aus Sisal/Flachs (1:1) vom Flächengewicht 1000 g/m² aufgebracht und dann in einer Stahlform mit einer Fläche von ca. 1 m² bei einer Temperatur von 125-135°C 60-80 sec. auf eine Wandstärke von 1,8-2 mm verpreßt.

Nach Öffnen der Form war das Formteil ohne Entformungshilfen zu entnehmen. Es wurden mehr als 250 Entformungen ohne sichtbaren Formaufbau durchgeführt, eine Trennung war bei der ersten Entformung gegeben.

### Rezeptur 2

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 2 verwendet und entsprechend verarbeitet.

Das Formteil verließ die Form mit der ersten Entformung problemlos, es war kein stofflicher Aufbau in der Form nach längerem Produktionslauf festzustellen.

## 5 Rezeptur 3

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 8 Gew.-Teile Komponente TK 3 gelöst und entsprechend verarbeitet.

Das Verkleidungsteil verließ die Form problemlos, ein stofflicher Aufbau in der Form war auch nach längerer Laufzeit nicht festzustellen.

### Rezeptur 4

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 8 Gew.-Teile Komponente TK 4 verwendet.

Das Formteil trennte etwas ungünstiger aus dem Werkzeug als bei Rezeptur 3, ein Aufbau war nach längerem Produktionslauf nicht feststellbar.

### Rezentur 5

20

25

30

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 5 verwendet.

Die Türverkleidung verließ das Werkzeug von Anfang an problemlos, ein Aufbau war nach längerer Fertigungsdauer nicht festzustellen.

### Rezeptur 6

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 6 verwendet.

WO 99/16602 PCT/EP98/05873

16

Die Türverkleidung verließ das Werkzeug problemlos, ein Werkzeugaufbau in der Form war nach längerer Laufzeit nicht feststellbar.

Die guten Verarbeitungseigenschaften der o.a. Rezepturvarianten wurden dadurch unterstrichen, daß in Formen mit teilweisem Aufbau bedingt durch den Einsatz von Rezepturen auf Basis konventioneller interner Trennmittelkompositionen, sofort eine gute Trennungswirkung gegeben war und der Aufbau im Laufe der weiteren Fertigung verschwand.

Weiterhin vorteilhaft war die problemlose Verklebung von Befestigungselementen und Inserts aus Kunststoff. Diese wurden in das Werkzeug eingelegt und während der Formpressung mit der PUR-Matrix verbunden. Abreißtests belegten gute Haftungsergebnisse mit kohäsivem Bruchverhalten.

15 Alle Formulierungen waren für mindestens 6 Monate lagerstabil und ohne Reaktivitätsabfall.

Verwendete man in den Formulierungen 1 bis 6 gemäß US-PS 4 585 803, Beispiel 3, als Trennmittel 5 Teile Zinkstearat, gelöst in 5 Teile Amin 5 als Löslichkeitsvermittler, so erhielt man zunächst eine klare Lösung, die jedoch innerhalb einer Woche eintrübte, gelierte und in der Viskosität stark anstieg. Sie ließ sich wesentlich schlechter verarbeiten und auf die verwendeten Naturfasermatten auftragen. Auch das Fließverhalten bzw. Durchtränken der Naturfasermatten beim Preßvorgang wurde negativ beeinflußt.

20

5

Rezeptur	7

Polyol 3	30	GewTeile
Polyol 6	20	"
Polyol 9	33,5	#1
Polyurax SR 242 (Fa. OSi)	2,3	н
Thancat AN 10 (Fa. Air Products)	1,3	11
Essigsäure	0,3	н
Wasser	1,4	u
Baydur Schwarzpaste DN (Fa. Bayer AG)	3,3	н
Komponente TK 4	8	н
Polyisocyanat 1	154	11

Die Rezeptur wurde unter den für die Verarbeitung von Polyurethanrohstoffen üblichen Bedingungen in eine Stahlform der Größe 600 x 1000 x 3 mm eingebracht, die eine Glasmatte des Flächengewichts 600 g/m² als Einlage enthielt. Die Werkzeugtemperatur betrug ca. 75°C. Es resultierte eine Gesamtrohdichte von 950 kg/m³. Die Entformungszeit betrug 120 sec.

Die Formteile waren problemlos mit dem ersten Teil aus der geöffneten Form zu entnehmen, ohne daß es nach größeren Entformungszahlen zu einem Produktaufbau in der Form kam.

### Rezeptur 8

15

20

5

Formulierung analog 7, wobei Komponente TK 4 gegen 8 Gew.-Teile durch Erwärmen aufgelöste Komponente TK 1 ausgetauscht wurde.

Die Platte fiel beim Öffnen aus der Form. Ein Aufbau in der Form durch sich allmählich festsetzende Rohstoffe war auch bei hohen Stückzahlen nicht zu beobachten.

Die Nachverarbeitung der hergestellten Formteile, wie Ausschäumen von halbharten PUR-Schaumstoffsystemen, Aufkaschieren von Folien und Dekoren, z.B. auf Basis

von ABS, PVC, TPO und gesperrten Textilien sowie Verkleben mit geeigneten 2K-PUR-Klebstoffen gelang ohne aufwendige Nachbehandlung problemlos.

Nach dem Verfahren lassen sich Automobilaußen- und Innenteile wie Türverkleidungen, Sitzschalen sowie Wannen, A-, B-, C-Säulenverkleidungen, Hutablagen, Kofferraumabdeckungen, Schiebedachkassetten, Instrumententafelträger und Motorraumverkapselungen fertigen.

15

20

25

### Patentansprüche

- 1. Interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern bestehend aus
  - a) Ammonium- oder Metallsalze von Phosphorsäureestern der Formel (I)

10 wobei

- R für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl steht,
- X OR1 mit R1 gleich R oder O-Y+ bedeutet und
- Y für NH<sub>4</sub> und N(R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup>,R<sup>4</sup>,R<sup>5</sup>) steht, wobei R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeuten, wobei der C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest durch OR<sup>6</sup> oder NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein kann und R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die Bedeutung für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl besitzen,

oder wobei R2 bis R5

worin

 $R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder Wasserstoff stehen und

m eine ganze Zahl von 2 bis 4 und

n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten,

oder

- Y für Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (Mendelejew) steht,
- 10 b) Ammoniumsalze von Carbonsäuren der Formel (II)

$$R^{10}COO^ Z^+$$
 (II),

worin

15

5

R<sup>10</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, steht und

20

Z die Bedeutung für Y besitzt mit Ausnahme der genannten Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

und/oder

25

c) Ammonium- oder Metallsalze von Sulfonsäuren der Formel (III)

$$R^{11} \frac{0}{1} S - O Y^{+}$$
 (III),

30

worin

- $R^{11}$  die Bedeutung von  $R^{10}$  besitzt und Y die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat.
- Interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennmittel in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Reaktivkomponente b), eingesetzt werden.
- 10 3. Verwendung der internen Trennmittel nach Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von durch Glasfasern und/oder Naturfasern verstärkten Polyurethanformköpern.

# WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

B29C 33/60, C08K 5/521, 5/19, C08G 18/00

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/16602

**A3** 

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:

8. April 1999 (08.04.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PC1/EP98/05873

(22) Internationales Annieldedatum:

16. September 1998

(16.09.98)

(30) Prioritätsdaten:

197 42 870.3

29. September 1997 (29.09.97)

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

(5) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAAS, Peter [DE/DE]; Zwengenberger Strasse 43, D 42781 Haan (DE), PAUL, Reiner [DE/DE]; Unterberg 31, D-42799 Leichlingen (DE).

BAYER (74) Gemeinsamer Vertreter: AKTIENGE-SELLSCHAFT: D-51368 Leverkusen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenbe-17. Juni 1999 (17.06.99) richts:

(54) Title: IMPROVED INTERNAL RELEASE AGENTS FOR PRODUCING POLYURETHANE MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: VERBESSERTE, INTERNE TRENNMITTEL FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYURETHANFORMKÖRPERN

#### (57) Abstract

The invention relates to improved internal release agents with a base consisting of special ammonium or metal salts of phosphoric acid esters, ammonium salts of cartxxxylic acids and/or ammonium or metal salts of sulphonic acids for producing cellular or compact polyurethane moulded bodies. Said moulded bodies are optionally reinforced with glass fibres and/or natural fibres. The polyurethane moulded bodies produced according to the inventive method can be laminated or coated with other materials.

#### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte, interne Trennmittel auf Basis von speziellen Ammonium- oder Metallsalzen von Phosphorsäureestern, Ammoniumsalzen von Carbonsäuren und/oder Ammonium- oder Metallsalzen von Sulfonsäuren für die Herstellung von zelligen oder kompakten, gegebenenfalls durch Glasfasern und/oder Naturfasern verstärkten Polyurethanformkörpern. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanformkörper können mit anderen Materialien kaschiert oder überzogen sein.

### LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
ΑU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
ΑZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	ТJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	zw	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		23.1104040
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter. Snal Application No PCT/EP 98/05873

A. CLASSI IPC 6	FICATION OF SUBJECT MATTER B29C33/60 C08K5/521 C08K5/19	C08G18/00				
According to	o International Patent Classification (IPC) or to both national classificat	tion and IPC				
	SEARCHED					
Minimum do IPC 6	ocumentation searched (classification system followed by classificatio B29C C08K	n symbols)				
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that su	ich documents are included in the fields see	arched			
Electronic d	ata base consulted during the international search (name of data base	e and, where practical, search terms used)				
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	vant passages	Relevant to claim No.			
х	EP 0 329 388 A (MITSUI TOATSU CHE 23 August 1989 see page 3, line 7 - line 16	EMICALS)	1-3			
A	US 5 389 708 A (KUSUMOTO MASAHIKO ET AL)  14 February 1995 see abstract; claim 1					
A	US 4 876 019 A (MEYER LOUIS W ET October 1989 see claim 1	Γ AL) 24	1-3			
Α	US 4 220 727 A (GODLEWSKI ROBERT September 1980 cited in the application see claim 1	E) 2	1-3			
	·					
Furt	her documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.			
"A" docume	ent defining the general state of the art which is not	"T" later document published after the inte or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but			
"E" earlier of filling of "L" docume	considered to be of particular relevance  "E" earlier document but published on or after the international filling date  "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or  "I" document which may throw doubts on priority claim(s) or  involve an inventive step when the document is taken alone					
citatio	is cited to establish the publication date of another on or other special reason (as specified) entrefering to an oral disclosure, use, exhibition or means	"Y" document of particular relevance; the cannot be considered to involve an indocument is combined with one or manual, such combination being obvious	ventive step when the ore other such docu-			
	ent published prior to the international filing date but han the priority date claimed	in the art. "&" document member of the same patent	family			
Date of the	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sea	arch report			
7	January 1999	1 9.04. 9	9			
Name and	mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Authorized officer				
i	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fex: (+31-70) 340-3016	ATTALLA G.				

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 98/05873

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This in	ternational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Вох П	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This Int	ernational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
	1. Claim no.: 1 (alternative a)) to 3 2. Claim no.: 1 (alternative b)) to 3 3. Claim no.: 1 (alternative c)) to 3
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.  As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
_	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:  Claim No.: 1 (alternative a) to 3
lemark (	on Protest  The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  No protest accompanied the payment of additional search fees.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter onal Application No PCT/EP 98/05873

Detect desires		Publication		Patant family	Dublication
Patent document cited in search repo	ı ort	date		Patent family member(s)	Publication date
EP 0329388	Α	23-08-1989	AU	2998489 A	17-08-1989
			CA	1320806 A	03-08-1993
			CN	1036269 A,B	11-10-1989
			DE	68919095 D	08-12-1994
			DE	68919095 T	01-06-1995
			JP	1302202 A	06-12-1989
			JP	2725707 B	11-03-1998
			US	5594088 A	14-01-1997
			US	5753730 A	19-05-1998
US 5389708	A	14-02-1995	AU	659522 B	18-05-1995
			AU	3211593 A	05-08-1993
			DE	69309974 D	28-05-1997
			DE	69309974 T	18-12-1997
			ΕP	0553801 A	04-08-1993
			JP	5306320 A	19-11-1993
			KR	9607268 B	30-05-1996
US 4876019	Α	24-10-1989	CA	1269774 A	29-05-1990
			US	5182034 A	26-01-1993
			US	5045591 A	03-09-1991
			US	5051466 A	24-09-1991
			US	5043382 A	27-08-1991
			AU	572829 B	19-05-1988
			ΑU	2654384 A	10-09-1984
			BR	8405490 A	20-02 <b>-19</b> 85
			DE	3486289 D	21-04-1994
			DE	3486289 T	07-07-1994
			EP	0119471 A	26-09-1984
		•	GB	2144136 A,B	27-02 <b>-</b> 1985
			JP	1092268 A	11-04-1989
			JP	6037590 B	18-05-1994
			JP	6037589 B	18-05-1994
			JP	63270722 A	08-11-1988
			JP	60500418 T	28-03-1985
			JP	63052056 B	17-10-1988
			MX	168172 B	07-05-1993
			WO	8403288 A	30-08-1984
			US	5008033 A	16-04-1991
			US	5011647 A	30-04-1991
			US	5164143 A	17-11-1992
			ZA	8401145 A	30-10-1985
US 4220727	Α	02-09-1980	NONE	<del></del>	<del>-</del>

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. .:ationales Aktenzeichen PCT/EP 98/05873

A. KLAS	SIFIZIERUNG DES ANMEL DUNGSGEGENSTANDES	TCI/Er 9	6/036/3
IPK 6	sifizierung des anmeldungsgegenstandes B29C33/60 C08K5/521 C08K5/	/19 C08G18/00	
Nach der	Internationalen Patentklassifikotion (IDK) adaz azat da internationalen Patentklassifikotion (IDK)		
B. RECH	Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen ERCHIERTE GEBIETE	Klassifikation und der IPK	
Recherchi	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssy	mbole )	
IPK 6	B29C C08K	indica )	
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen		•
	The second service vertical microrrigen	, soweit diese unter die recherchierten Gebie	te fallen
14/56			
vvanrena a	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank	(Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)
C. ALS WI	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Ang	abe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
v	ED 0 000 000 1		
X	EP 0 329 388 A (MITSUI TOATSU CI	HEMICALS)	1-3
	23. August 1989		
	siehe Seite 3, Zeile 7 - Zeile :	16	
A	US 5 389 708 A (KUSUMOTO MASAHIM	(O FT AL)	
	14. Februar 1995		1-3
	siehe Zusammenfassung; Anspruch	1	
, 1			
j	US 4 876 019 A (MEYER LOUIS W E	T AL)	1-3
J	24.Oktober 1989 siehe Anspruch 1		
l	stelle Alispruch 1		
۱ ۱	US 4 220 727 A (GODLEWSKI ROBERT	F)	1.0
- 1	2.September 1980	<b>L</b> )	1-3
	in der Anmeldung erwähnt		
ı	siehe Anspruch 1		•
.			
<del></del>			
Weiter	re Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu hmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	
Besondere I	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem	into an ation of the state of t
veroffent aber nic	lichung, die den aligemeinen Stand der Technik definiert, ht als besonders bedeutsam anzusehen ist	oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht Anmetdung nicht kollidiert, sondern nur Edindung Turkundeliert, sondern nur	
" älteres De	okument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen edatum veröffentlicht worden ist	Erlindung zugrundelliegenden Prinzips o Theorie angegeben ist	oder der ihr zugrundeliegenden
Veröffenti	ichung, die geeignet ist, einen Briefitzen-	"X" Veröffentlichung von besonderer Bodeut	ung; die beanspruchte Erfindun
anderen	im Recherchenbericht genannten Verättentlichungsdatum einer	erfinderischer Tätigkeit berühend betrac	that worden
ausgefül	nrt)	kann nicht als auf erfinderischer Tätigke	ung; die beanspruchte Erfindun
	ichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, udzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht ichung die verteinen	Veröffentlichungen dieser Ketosorie in V	iner oder mehreren anderen
	ichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach nspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	The state of the s	lanelledend ist
tum des Ab	schlusses der internationalen Recherche	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben   Absendedatum des internationales De-	
		Absendedatum des internationalen Rec	
7	Januar 1999	<b>!1</b> 9. 0.	. 99
me und Pos	stanschrift der Internationalen Recherchenbehörde		·· • • • • • • • • • • • • • • • • • •
	Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk	Bevollmächtigter Bediensteter	
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 apo nl	ATTALLE	
	Fax: (+31-70) 340-3016	ATTALLA G.	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05873

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf	Blatt 1)
Gemāß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:	
1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich	
2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich	
3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.	
Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)	
Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:	
<ol> <li>Anspruch: 1 (Alternative a) ) bis 3</li> <li>Anspruch: 1 (Alternative b) ) bis 3</li> <li>Anspruch: 1 (Alternative c) ) bis 3</li> </ol>	
Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.	
Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.	
3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.	r
4. X Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:  Anspruch 1 (Alternative a) ) bis 3	
Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs  Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch geza  Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Inter .1ales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05873

lm Recherchenberich angeführtes Patentdokui	nt ment	Datum der Veröffentlichung	1	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 0329388	Α	23-08-1989	AU CA CN DE DE JP JP US US	2998489 A 1320806 A 1036269 A,B 68919095 D 68919095 T 1302202 A 2725707 B 5594088 A 5753730 A	17-08-1989 03-08-1993 11-10-1989 08-12-1994 01-06-1995 06-12-1989 11-03-1998 14-01-1997 19-05-1998	
US 5389708	A	14-02-1995	AU AU DE DE EP JP KR	659522 B 3211593 A 69309974 D 69309974 T 0553801 A 5306320 A 9607268 B	18-05-1995 05-08-1993 28-05-1997 18-12-1997 04-08-1993 19-11-1993 30-05-1996	
US 4876019	A	24-10-1989	CA US US US AU AR DE EP JP JP JP JP US US US ZA	1269774 A 5182034 A 5045591 A 5051466 A 5043382 A 572829 B 2654384 A 8405490 A 3486289 D 3486289 T 0119471 A 2144136 A,B 1092268 A 6037590 B 6037589 B 6037589 B 63270722 A 60500418 T 63052056 B 168172 B 8403288 A 5008033 A 5011647 A 5164143 A 8401145 A	29-05-1990 26-01-1993 03-09-1991 24-09-1991 27-08-1991 19-05-1988 10-09-1984 20-02-1985 21-04-1994 07-07-1994 26-09-1984 27-02-1985 11-04-1989 18-05-1994 18-05-1994 08-11-1988 28-03-1985 17-10-1988 07-05-1993 30-08-1984 16-04-1991 30-04-1991 17-11-1992 30-10-1985	
US 4220727	Α	02-09-1980	KEIN	=		- 1



### PCT

#### WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6:

G A3

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer:

WO 99/16602

B29C 33/60, C08K 5/521, 5/19, C08G

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:

8. April 1999 (08.04.99)

(21) Internationales Aktenzeichen:

PCT/EP98/05873

(22) Internationales Anmeldedatum:

16. September 1998

(16.09.98)

(30) Prioritätsdaten:

18/00

197 42 870.3

29. September 1997 (29.09.97) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-51368 Leverkusen (DE).

(72) Erfinder; und

"5) Erfinder/Anmelder (nur für US): HAAS, Peter [DE/DE]; Zwengenberger Strasse 43, D-42781 Haan (DE). PAUL, Reiner [DE/DE]; Unterberg 31, D-42799 Leichlingen (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGE-SELLSCHAFT; D-51368 Leverkusen (DE). (81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

#### Veröffentlicht

Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(88) Veröffentlichungsdatum des internationalen Recherchenberichts: 17. Juni 1999 (17.06.99)

(54) Title: IMPROVED INTERNAL RELEASE AGENTS FOR PRODUCING POLYURETHANE MOULDED BODIES

(54) Bezeichnung: VERBESSERTE, INTERNE TRENNMITTEL FÜR DIE HERSTELLUNG VON POLYURETHANFORMKÖRPERN

#### (57) Abstract

The invention relates to improved internal release agents with a base consisting of special ammonium or metal salts of phosphoric acid esters, ammonium salts of carboxylic acids and/or ammonium or metal salts of sulphonic acids for producing cellular or compact polyurethane moulded bodies. Said moulded bodies are optionally reinforced with glass fibres and/or natural fibres. The polyurethane roulded bodies produced according to the inventive method can be laminated or coated with other materials.

#### (57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte, interne Trennmittel auf Basis von speziellen Ammonium- oder Metallsalzen von Phosphorsäureestern, Ammoniumsalzen von Carbonsäuren und/oder Ammonium- oder Metallsalzen von Sulfonsäuren für die Herstellung von zelligen oder kompakten, gegebenenfalls durch Glasfasern und/oder Naturfasern verstärkten Polyurethanformkörpern. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyurethanformkörper können mit anderen Materialien kaschiert oder überzogen sein.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	.SI	Slowenien
AM	Amenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neusceland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

WO 99/16602 PCT/EP98/05873

1

## Verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern

Die vorliegende Erfindung betrifft verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern, insbesondere solchen, die mit anderen Materialien kaschiert oder überzogen sind.

Interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern, insbesondere Polyurethanschäumen, sind seit langem bekannt. So werden beispielsweise in DE-A 21 21 670, 19 53 637 und 23 07 589 Trennmittel bei der Herstellung von Schaumstoffen beschrieben, die aus Salzen von aliphatischen Carbonsäuren mit vorzugsweise primären Aminen oder Amid- oder Estergruppen enthaltenden Aminen bestehen, deren Gesamtkohlenstoffzahl mindestens 25 Kohlenstoffatome beträgt.

15

20

25

10

In US 4.024.088 sind u.a. Organophosphorverbindungen als interne Trennmittel erwähnt, die mindestens 8 Kohlenstoffatome im Molekül enthalten. Weiterhin sind aus US 4.098.731 interne Trennmittel bekannt auf Basis von Metallsalzen einer Carbonsäure, Amidocarbonsäure, Phosphorsäure oder Borsäure in Kombination mit bestimmten tertiären Aminen. US 4.098.731 beschreibt ebenfalls interne Trennmittel bei der Herstellung von Polyurethanformkörpern auf Basis von Salzen von Carbonsäuren mit mindestens 8 Kohlenstoffatomen und tertiären Aminen. Desweiteren sind aus US 4.220.727 interne Trennmittel bekannt, die u.a. bestehen aus Metallsalzen von Fettsäuren und bestimmten quaternären Aralkylammoniumsalzen. Zink-carboxylate mit langkettigen Carboxylresten (8 bis 24 Kohlenstoffatomen) als interne Trennmittel sind bekannt beispielsweise aus US 4.519.965, US 4.581.386 und US 4.111.861. Darüber hinaus ist die Verwendung von höheren Fettsäureestern als Trennmittel aus US 4.130.698 bekannt.

Die bislang bekannten Trennmittel besitzen die verschiedensten Nachteile bei der Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern. So neigen die Metallsalze von höheren Carbonsäuren nach einiger Zeit zur Kristallisation und Gelbildung, wenn sie den Ausgangskomponenten für die Herstellung von Polyurethan-

10

15

20

formkörpern zugesetzt werden, wodurch die Viskosität und das Fließverhalten der Polyurethanmassen nachteilig verändert werden. Bei anderen Trennmitteln, speziell bei solchen mit unpolaren oder polaren Komponenten, bildet sich wegen der häufig nicht ausreichenden Löslichkeit der Komponenten in den Polyurethanausgangsstoffen ein zweiphasiges System aus, was zu Verarbeitungsschwierigkeiten bei den Polyurethanformmassen führt.

Ein weiterer großer Nachteil der bislang bekannten internen Trennmittel ist das sogenannte Aufbauen in der Form, wodurch sich bei längeren Zyklen die Formkonturen allmählich zusetzen. Die verklebten und mit Polyurethanmassen zugesetzten feinen Formkonturen bei den verwendeten Formen können nur durch anschließendes aufwendiges Reinigen in den ursprünglichen Zustand zurückversetzt werden, was natürlich eine Produktionsunterbrechung erzwingt.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es nun, interne Trennmittel zur Verfügung zu stellen, die die oben geschilderten Nachteile der bisherigen Trennmittel vermeiden und daher insgesamt ein verbessertes Eigenschaftsbild aufweisen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind deshalb verbesserte, interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern bestehend aus

a) Ammonium- oder Metallsalze von Phosphorsäureestern der Formel (I)

25

wobei

- R für  $C_1$ - $C_{10}$ -, bevorzugt  $C_4$ - $C_8$ -Alkyl steht,
- 30 X OR<sup>1</sup> mit R<sup>1</sup> gleich R oder O-Y+ bedeutet und

Y für NH<sub>4</sub> und N(R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup>,R<sup>4</sup>,R<sup>5</sup>) steht, wobei R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeuten, wobei der C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest durch OR<sup>6</sup> oder NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein kann und R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die Bedeutung für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl besitzen,

oder wobei R2 bis R5

$$\begin{array}{c|c}
\hline
(CH_2)_m & N \\
R^8 & n
\end{array}$$

10 worin

 $R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder Wasserstoff stehen,

- m eine ganze Zahl von 2 bis 4 und
- n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten,

oder

20

25

15

5

- Y für Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (Mendelejew) steht,
- b) Ammoniumsalze von Carbonsäuren der Formel (II)

$$R^{10}COO^{-}Z^{+}$$
 (II),

worin

WO 99/16602 PCT/EP98/05873

4

R<sup>10</sup> für Wasserstoff, C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>-Alkyl oder C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryl, das gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppen substituiert sein kann, steht und

Z die Bedeutung von Y besitzt mit Ausnahme der genannten Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

und/oder

5

10

20

25

c) Ammonium- oder Metallsalze von Sulfonsäuren der Formel (III)

$$R^{11} - S - O Y^{\dagger}$$
 (III),

worin

15 R<sup>11</sup> die Bedeutung von R<sup>10</sup> hat und Y die in Formel (I) angegebene Bedeutung besitzt.

Als C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylreste der obengenannten Formeln werden besonders genannt: n-Butyl, iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl, n-Propyl, iso-Propyl, Ethyl, Methyl, Nonyl, Decyl, insbesondere n- und iso-Butyl, n- und iso-Pentyl, 2-Ethylhexyl, Octyl.

Der Rest Y der obengenannten Formel steht besonders bevorzugt für  $NH_4^{\oplus}$ ,  $N(CH_3)_3H^{\oplus}$ ,  $N(C_2H_5)_3H^{\oplus}$ ,  $N(C_2H_5)_4^{\oplus}$ ,  $N(C_2H_5)_4^{\oplus}$ ,  $N(CH_2)_3N(CH_3)_2H^{\oplus}$ ,  $N(CH_3)_2N-(CH_2)_3-N(CH_3)_2H^{\oplus}$ ,  $N(CH_3)_2N-(CH_3)_2N-(CH_3)_2$ 

20

$$(CH_3)_2N = (CH_2)_m = N + (CH_2)_m = N(CH_3)_2H^3$$

Bevorzugt steht m für eine ganze Zahl von 2 und 3 und n für 1 bis 3.

Als Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente sind insbesondere zu nennen: Lithium, Natrium, Kalium.

Als Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern sind folgende Salze besonders geeignet:

15  $HOCH_2-CH_2NH_3^+(C_4H_9O)_2P(O)O^-$ 

$$NH_2$$
- $(CH_2)_3N(CH_3)_2H^+(C_4H_9O)_2P(O)O^-$ 

$$^{\oplus}$$
NH<sub>3</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> 2(C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>P(O) O<sup>-</sup>

HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>+ (C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>O)<sub>2</sub> P(O) O<sup>-</sup>

$${\rm HO\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}N(CH_3)_2H^+\,(C_8H_{17}O)_2P(O)~O^-}$$

25  $NH_2$ - $(CH_2)_3N(CH_3)_2H^+(C_8H_{17}O)_2P(O)O^-$ 

O || 2 HC --- NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H
$$^{\dagger}$$
 2 (C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>O)<sub>2</sub>P(O)O

HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> C<sub>7</sub>H<sub>15</sub>-COO

 $HO-CH_2-CH_2-N(CH_3)_2H^+C_6H_{13}-COO^-$ 

HO-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>H<sup>+</sup> CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>-

10  $Na^{+}(C_4H_9O)_2P(O)O^{-}$ 

15

5

Ganz besonders bevorzugt sind folgende Salze:

$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \text{||} \\ \text{H-C-NH--(CH}_2)_3 \text{--N(CH}_3)_2 \text{H}^{+} \quad \text{C}_7 \text{H}_{15} \text{---COO}^{-} \end{array}$$

10

15

20

25

Wie erwähnt, eignen sich die erfindungsgemäßen Trennmittel für die Herstellung von zelligen oder kompakten Polyurethanformkörpern.

Die Polyurethanformkörper können in üblicher Weise hergestellt werden durch Umsetzung von

- a) Polyisocyanaten oder Polyisocyanatprepolymeren mit
- b) mindestens einer mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen aufweisenden Verbindung mit einem Molekulargewicht von 400 bis 10 000, gegebenenfalls in Gegenwart von Kettenverlängerern vom Molekulargewicht von 32 bis 399, wobei die Umsetzung der Komponenten a) und b) gegebenenfalls in Gegenwart von Wasser und/oder organischen Treibmitteln, Stabilisatoren, Aktivatoren sowie weiteren an sich bekannten Hilfs- und Zusatzstoffen durchgeführt werden kann.

Zusatzlich zu den obengenannten Additiven können den erhaltenen Polyurethanmassen bei der Verarbeitung noch organische sowie anorganische Füllstoffe zur Verstärkung der Formkörper zugegeben werden. Genannt seien beispielsweise Glasfasern, Wollastonit, Sisal, Flachs, Jute, Hanf und/oder Holzspäne.

Als Stabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein kurzkettiges Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-PS 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 sowie US-PS 2 917 480 beschrieben.

Als Katalysatoren sind z.B. zu nennen: tertiäre Amine, wie Triethylamin, Tributylamin, N-Methyl-morpholin, N-Ethyl-morpholin, N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendi-

amin, Pentamethyl-diethylentriamin und höhere Homologe (DE-A 2 624 527 und 2 624 528), 1,4-Diazabicyclo-(2,2,2)-octan, N-Methyl-N'-dimethylaminoethylpiperazin, Bis-(dimethylaminoalkyl)-piperazine, N,N-Dimethylbenzylamin, N,N-Dimethylcyclohexylamin, N,N-Diethylbenzylamin, Bis-(N,N-diethylaminoethyl)-adipat, N,N,N',N'-Tetramethyl-1,3-butandimin, N,N-Dimethyl-ß-phenylethylamin, 1,2-Dimethylimidazol, 2-Methylimidazol, monocyclische und bicyclische Amidine sowie Bis-(dialkylamino)-alkyl-ether wie 2,2-Bis-(dimethylaminoethyl)-ether, jedoch auch Metallcarboxylate wie Kaliumacetat oder Kaliumoctoat.

5

20

25

30

Als Katalysatoren können auch organische Metallverbindungen, insbesondere organische Zinnverbindungen, verwendet werden. Als organische Zinnverbindungen kommen neben schwefelhaltigen Verbindungen, wie Di-n-octyl-zinnmercaptid, vorzugsweise Zinn(II)-salze von Carbonsäuren, wie Zinn(II)-acetat, Zinn(II)-octoat, Zinn-(II)-ethylhexoat und Zinn(II)-laurat und die Zinn(IV)-Verbindungen, z.B.

Dibutylzinnoxid, Dibutylzinndichlorid, Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat, Dibutylzinnmaleat oder Dioctylzinndiacetat, in Betracht.

Um beispielsweise zellige Polyurethanformkörper zu erhalten, kann die Umsetzung der Komponente a) mit der Komponente b) wie erwähnt mit Wasser und/oder organischen Treibmitteln durchgeführt werden. Als organische Treibmittel kommen alle bekannten Treibmittel in Frage, insbesondere Kohlenwasserstoffe, wie n-Pentan, c-Pentan und iso-Pentan, sowie fluorierte Kohlenwasserstoffe, wie Tetrafluorethan und Monofluordichlorethan.

Als Polyisocyanate oder Polyisocyanatprepolymere (Komponente a)) kommen die bekannten aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen, vorzugsweise die aromatischen, mehrwertigen Isocyanate in Frage, wie sie beispielsweise in EP-A 364 858 genannt sind. Besonders geeignet sind die Toluylendiisocyanate und die Diphenylmethandiisocyanate, deren Modifizierungsprodukte oder ihre entsprechenden Prepolymere, die durch Urethan-, Harnstoff-, Biuret-, Allophanat-, Carbodiimid- oder Uretdion-Gruppen modifiziert sein können. Insbesondere werden als aromatische Polyisocyanate genannt: 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Mischungen aus 2,4'- und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat oder Roh-Methyldiisocyanat-Typen.

Als Reaktionskomponente b) eignen sich insbesondere Polyole oder Polyolgemische, die eine OH-Zahl von 20 bis 1800 aufweisen, wobei eine mittlere OH-Zahl von insgesamt 300 bis 900 eingestellt wird. Die Einzelkomponenten b) besitzen ein mittleres Molekulargewicht von 400 bis 10 000.

Insbesondere bewährt haben sich Polyole aus der Gruppe der Polyether- und Polyesterpolyole, wie sie durch Addition von Alkylenoxid, wie Ethylenoxid oder Propylenoxid, an mehrfunktionellen Startern, wie Ethylenglycol, Propylenglycol, Glycerin, Trimethylolpropan, Sorbit, Ethylendiamin oder durch Kondensation von Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure, Maleinsäure, Phthalsäure, mit überwiegend bifunktionellen Hydroxykomponenten, wie Ethylenglycol, Propylenglycol und Diethylenglycol, erhalten werden.

Als Kettenverlängerer, die zusammen mit der Komponente b) bei der Umsetzung eingesetzt werden können, eignen sich insbesondere Verbindungen mit Molekulargewichten von 32 bis 399. Genannt seien: Ethylenglycol, 1,4-Butandiol, Glycerin, Addukte aus Trimethylolpropan, Glycerin, Pentaerythrit, Sorbit mit Propylenoxid und/oder Ethylenoxid.

20

5

10

15

Die erfindungsgemäßen Trennmittel werden üblicherweise in Mengen von 0,5 bis 20, bevorzugt 1 bis 15 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Reaktivkomponente b) eingesetzt.

25 Mit Hilfe der erfindungsgemäßen internen Trennmittel können beispielsweise zellige Polyurethanformkörper im Formschaumverfahren hergestellt werden, indem man in geschlossenen Formen unter Aufschäumen eines Reaktionsgemisches aus Polyisocyanaten, Verbindungen mit reaktiven Wasserstoffatomen, Wasser und/oder organischen Treibmitteln und gegebenenfalls weiteren Hilfs- und Zusatzstoffen unter Mitverwendung der obengenannten internen Trennmittel bei Werkzeugtemperaturen von vorzugsweise ca. 60-75°C arbeitet. Die Herstellung von Polyurethanformkörpern ist beispielsweise beschrieben in Kunststoffhandbuch, Band 7, Polyurethane, 3. neu bearbeitete Auflage, Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1993.

10

Die Herstellung entsprechender Naturfasermatten- bzw. Glasfasermatten- verstärkter PUR-Formkörpern aus blähmittelfreien oder fast blähmittelfreien PUR-Reaktionsgemischen erfolgt nach dem Formpreßverfahren bei Werkzeugtemperaturen von ca. 95 bis 135°C.

Wie bereits zuvor erwähnt, bewirken die erfindungsgemäßen Trennmittel ein hervorragendes Trennvermögen, ein gutes Fließ- und Tränkungsverhalten bei den Einsatzkomponenten a) und b) zur Herstellung der Polyurethanmassen und neigen nicht zum Aufbau in der Form, d.h. eine Verschmutzung der Form durch sich absetzende Polyurethanmassen wird vermieden.

#### **Beispiele**

5

10

15

20

#### Beschreibung der Rohstoffe

#### I) Erfindungsgemäße Trennkomponenten (TK)

Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 145 g (1 mol) 3-Dimethylaminopropylharnstoff bei 30°C:

Säurezahl: 158 mg KOH/g

Fp.: 105°C

2. 
$$HC-NH-(CH_2)_3-N(CH_3)_2H^+$$
  $(C_4H_9O)_2PO_2$ 

Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 130 g (1 mol) 3-Dimethyl-

aminopropylformamid bei 30°C:

Säurezahl: 165 mg KOH/g

Fp.: 35°C

3.  $HOC_2H_4-N(CH_3)_2H^+ (C_4H_9O)_2PO_2^-$ 

Aus 210 g (1 mol) Dibutylphosphat durch Zutropfen von 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

25 Säurezahl: 187 mg KOH/g

4.  $HOC_2H_4-N(CH_3)_2H^+(C_8H_{17}O)_2PO_2^-$ 

Aus 322 g (1 mol) Bis-2-ethylhexylphosphat durch Zutropfen von 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

- 5 Säurezahl: 135 mg KOH/g
  - 5.  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+ C_7H_{15}-COO^-$

Aus 144 g (1 mol) 2-Ethylhexansäure und 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

- 10 Säurezahl: 240 mg KOH/g
  - 6.  $HOCH_2CH_2N(CH_3)_2H^+ CH_3C_6H_4-SO3^-$

Aus 172 g (1 mol) 4-Methylbenzolsulfonsäure und 89 g (1 mol) N,N-Dimethylethanolamin.

Säurezahl: 213 mg KOH/g

#### II) Polyole

20 Polyol 1

Polyetherpolyol der OH-Zahl 470, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 80 Gew.-Teilen Zucker, 15 Gew.-Teilen Propylenglycol und 5 Gew.-Teilen Wasser.

25 Polyol 2

Polyetherpolyol der OH-Zahl 380, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 45 Gew.-Teilen Zucker, 50 Gew.-Teilen Diethylenglycol, 5 Gew.-Teilen Wasser.

30 Polyol 3

Polyetherpolyol der OH-Zahl 865, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Trimethylolpropan.

WO 99/16602 PCT/EP98/05873

13

#### Polyol 4

Polyetherpolyol der OH-Zahl 515, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Propylenglycol.

#### 5 Polyol 5

Polyetherpolyol der OH-Zahl 475, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an ein Startergemisch aus 80 % Zucker und 20 % Propylenglycol.

#### Polyol 6

Polyetherpolyol der OH-Zahl 1000, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Trimethylolpropan.

#### Polyol 7

Polyetherpolyol der OH-Zahl 640, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Ethylendiamin als Starter.

#### Polyol 8

Polyetherpolyol der OH-Zahl 480, hergestellt durch Addition von Propylenoxid an Ethylendiamin als Starter.

Polyol 9

20

30

Polyetherpolyol der OH-Zahl 42, hergestellt durch Addition von 86 % Propylenoxid und 14 % Ethylenoxid an Propylenglycol als Starter.

#### 25 III Polyisocyanate

Polyisocyanat, hergestellt durch Umsetzung von Fettsäurepolyester C der DE-OS 2 307 589 zum Prepolymer gemäß Beispiel 1 der DE-OS 2 307 589 mit einem NCO-Gehalt von 28,4 %.

WO 99/16602 PCT/EP98/05873

14

#### Ausführungsbeispiele

Die Reaktionskomponenten wurden zur Herstellung von dünnwandigen Verkleidungsteilen und Plattenmustern eingesetzt. Die Fertigung erfolgte unter den üblichen PUR-Verarbeitungsbedingungen.

Die Rohstofftemperaturen bei der Verarbeitung lagen zwischen 25 und 30°C.

#### Rezeptur 1

10

15

20

5

Polyol 1	40	GewTeile
Polyol 2	50	"
Polyol 3	10	u
Komp. TK 1	10	**
Dibutylzinndi-	0,15	"
laurat (DBTDL)		
K-Acetat	0,5	"
(25 %ig in DEG)		
Polyisocyanat 1	129	**

Ca. 250 g der Rezeptur 1 wurden beidseitig auf eine Naturfasermatte aus Sisal/Flachs (1:1) vom Flächengewicht 1000 g/m² aufgebracht und dann in einer Stahlform mit einer Fläche von ca. 1 m² bei einer Temperatur von 125-135°C 60-80 sec. auf eine Wandstärke von 1,8-2 mm verpreßt.

Nach Öffnen der Form war das Formteil ohne Entformungshilfen zu entnehmen. Es wurden mehr als 250 Entformungen ohne sichtbaren Formaufbau durchgeführt, eine Trennung war bei der ersten Entformung gegeben.

#### Rezeptur 2

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 2 verwendet und entsprechend verarbeitet.

Das Formteil verließ die Form mit der ersten Entformung problemlos, es war kein stofflicher Aufbau in der Form nach längerem Produktionslauf festzustellen.

#### Rezeptur 3

5

20

25

30

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 8 Gew.-Teile Komponente TK 3 gelöst und entsprechend verarbeitet.

Das Verkleidungsteil verließ die Form problemlos, ein stofflicher Aufbau in der Form war auch nach langerer Laufzeit nicht festzustellen.

#### Rezeptur 4

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 8 Gew.-Teile Komponente TK 4 verwendet.

Das Formteil trennte etwas ungünstiger aus dem Werkzeug als bei Rezeptur 3, ein Aufbau war nach langerem Produktionslauf nicht feststellbar.

#### Rezeptur 5

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 5 verwendet.

Die Türverkleidung verließ das Werkzeug von Anfang an problemlos, ein Aufbau war nach längerer Fertigungsdauer nicht festzustellen.

#### Rezeptur 6

Analog Rezeptur 1, anstelle von TK 1 wurden 10 Gew.-Teile Komponente TK 6 verwendet.

WO 99/16602 PCT/EP98/05873

16

Die Türverkleidung verließ das Werkzeug problemlos, ein Werkzeugaufbau in der Form war nach längerer Laufzeit nicht feststellbar.

Die guten Verarbeitungseigenschaften der o.a. Rezepturvarianten wurden dadurch unterstrichen, daß in Formen mit teilweisem Aufbau bedingt durch den Einsatz von Rezepturen auf Basis konventioneller interner Trennmittelkompositionen, sofort eine gute Trennungswirkung gegeben war und der Aufbau im Laufe der weiteren Fertigung verschwand.

5

20

25

Weiterhin vorteilhaft war die problemlose Verklebung von Befestigungselementen und Inserts aus Kunststoff. Diese wurden in das Werkzeug eingelegt und während der Formpressung mit der PUR-Matrix verbunden. Abreißtests belegten gute Haftungsergebnisse mit kohäsivem Bruchverhalten.

Alle Formulierungen waren für mindestens 6 Monate lagerstabil und ohne Reaktivitätsabfall.

Verwendete man in den Formulierungen 1 bis 6 gemäß US-PS 4 585 803, Beispiel 3, als Trennmittel 5 Teile Zinkstearat, gelöst in 5 Teile Amin 5 als Löslichkeitsvermittler, so erhielt man zunächst eine klare Lösung, die jedoch innerhalb einer Woche eintrübte, gelierte und in der Viskosität stark anstieg. Sie ließ sich wesentlich schlechter verarbeiten und auf die verwendeten Naturfasermatten auftragen. Auch das Fließverhalten bzw. Durchtränken der Naturfasermatten beim Preßvorgang wurde negativ beeinflußt.

WO 99/16602

17

Rezeptur	7
----------	---

Polyol 3	30	GewTeile
Polyol 6	20	"
Polyol 9	33,5	***
Polyurax SR 242 (Fa. OSi)	2,3	u
Thancat AN 10 (Fa. Air Products)	1,3	11
Essigsäure	0,3	11
Wasser	1,4	и
Baydur Schwarzpaste DN (Fa. Bayer AG)	3,3	н
Komponente TK 4	8	n
Polyisocyanat 1	154	"

Die Rezeptur wurde unter den für die Verarbeitung von Polyurethanrohstoffen üblichen Bedingungen in eine Stahlform der Größe 600 x 1000 x 3 mm eingebracht, die eine Glasmatte des Flächengewichts 600 g/m² als Einlage enthielt. Die Werkzeugtemperatur betrug ca. 75°C. Es resultierte eine Gesamtrohdichte von 950 kg/m³. Die Entformungszeit betrug 120 sec.

Die Formteile waren problemlos mit dem ersten Teil aus der geöffneten Form zu entnehmen, ohne daß es nach größeren Entformungszahlen zu einem Produktaufbau in der Form kam.

#### Rezeptur 8

15

20

5

Formulierung analog 7, wobei Komponente TK 4 gegen 8 Gew.-Teile durch Erwärmen aufgelöste Komponente TK 1 ausgetauscht wurde.

Die Platte fiel beim Öffnen aus der Form. Ein Aufbau in der Form durch sich allmählich festsetzende Rohstoffe war auch bei hohen Stückzahlen nicht zu beobachten.

Die Nachverarbeitung der hergestellten Formteile, wie Ausschäumen von halbharten PUR-Schaumstoffsystemen, Aufkaschieren von Folien und Dekoren, z.B. auf Basis

WO 99/16602 PCT/EP98/05873

18

von ABS, PVC, TPO und gesperrten Textilien sowie Verkleben mit geeigneten 2K-PUR-Klebstoffen gelang ohne aufwendige Nachbehandlung problemlos.

Nach dem Verfahren lassen sich Automobilaußen- und Innenteile wie Türverkleidungen, Sitzschalen sowie Wannen, A-, B-, C-Säulenverkleidungen, Hutablagen, Kofferraumabdeckungen, Schiebedachkassetten, Instrumententafelträger und Motorraumverkapselungen fertigen.

15

20

25

#### **Patentansprüche**

- Interne Trennmittel f
  ür die Herstellung von Polyurethanformk
  örpern bestehend aus
  - a) Ammonium- oder Metallsalze von Phosphorsäureestern der Formel (I)

$$P = 0$$
  $Y^{+}$  (I),

10 wobei

- R für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl steht,
- X OR1 mit R1 gleich R oder O-Y+ bedeutet und
- für NH<sub>4</sub> und N(R<sup>2</sup>,R<sup>3</sup>,R<sup>4</sup>,R<sup>5</sup>) steht, wobei R<sup>2</sup> bis R<sup>5</sup> gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl bedeuten, wobei der C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylrest durch OR<sup>6</sup> oder NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup> ein- oder mehrfach substituiert sein kann und R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> die Bedeutung für Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl besitzen,

oder wobei R2 bis R5

$$\begin{array}{c|c}
\hline
(CH_2)_m & N \\
R^8 & n
\end{array}$$
bedeuten

worin

 $R^8$  und  $R^9$  gleich oder verschieden sind und für  $C_1$ - $C_{10}$ -Alkyl oder Wasserstoff stehen und

- m eine ganze Zahl von 2 bis 4 und
- n eine ganze Zahl von 1 bis 5 bedeuten,
- 5 oder
  - Y für Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente (Mendelejew) steht,
- b) Ammoniumsalze von Carbonsäuren der Formel (II)

$$R^{10}COO^ Z^+$$
 (II),

worin

15

 $R^{10}$  für Wasserstoff,  $C_1$ - $C_9$ -Alkyl oder  $C_6$ - $C_{10}$ -Aryl, das gegebenenfalls durch  $C_1$ - $C_3$ -Alkylgruppen substituiert sein kann, steht und

20

Z die Bedeutung für Y besitzt mit Ausnahme der genannten Metalle der ersten Hauptgruppe des Periodensystems der Elemente,

und/oder

25

c) Ammonium- oder Metallsalze von Sulfonsäuren der Formel (III)

$$R^{11} - S - O^{-} \qquad Y^{+} \qquad \qquad \text{(III),}$$

30

worin

- R<sup>11</sup> die Bedeutung von R<sup>10</sup> besitzt und Y die in Formel (I) angegebene Bedeutung hat.
- Interne Trennmittel für die Herstellung von Polyurethanformkörpern nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Trennmittel in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Reaktivkomponente b), eingesetzt werden.
- Verwendung der internen Trennmittel nach Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von durch Glasfasern und/oder Naturfasern verstärkten Polyurethanformköpern.

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

PCT/EP 98/05873

A. CLASS	IFICATION OF SUBJECT MATTER		
IPC 6	B29C33/60 C08K5/521 C08K5/19	9 C08G18/00	
According t	o International Patent Classification (IPC) or to both national classifica	ation and IPC	
	SEARCHED	mon and it c	<del></del>
Minimum de	ocumentation searched (classification system followed by classification	on symbols)	*
IPC 6	B29C C08K		
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the extent that si	uch documents are included in the fields se	arched
Electronic d	lata base consulted during the international search (name of data bas	se and, where practical, search terms used)	
C. DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the rele	evant passages	Relevant to claim No.
Х	EP 0 329 388 A (MITSUI TOATSU CHE 23 August 1989 see page 3, line 7 - line 16	1-3	
Α	US 5 389 708 A (KUSUMOTO MASAHIKO 14 February 1995 see abstract; claim 1	1-3	
A	US 4 876 019 A (MEYER LOUIS W ET AL) 24 October 1989 see claim 1		1-3
A	US 4 220 727 A (GODLEWSKI ROBERT E) 2 September 1980 cited in the application see claim 1		1-3
Furth	ner documents are listed in the continuation of box C.	X Patent family members are listed	in annex.
° Special ca	tegories of cited documents :	*T* later document published after the inte	rnational filing data
"A" docume	ent defining the general state of the art which is not	or priority date and not in conflict with cited to understand the principle or the	the application but
	ered to be of particular relevance focument but published on or after the international	invention	
filing d	ate nt which may throw doubts on priority claim(s) or	"X" document of particular relevance; the considered novel or cannot be considered novel or cannot involve an invention at a whom the	be considered to
which is cited to establish the publication date of another citation or other special teason (as a research of a research or a special reason (as a research or a research			
*O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or document is combined with one or more other such docu-			
*P* document published prior to the international filing date but			
later than the priority date claimed "&" document member of the same patent family  Date of the actual completion of the international search  Date of mailing of the international search report			
7	January 1999	1 9.04.9	·
Name and m	nailing address of the ISA	Authorized officer	<del>-</del>
	European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk		
	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016  ATTALLA G.		

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No. PCT/EP 98/05873

Box I	Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)
This inte	mational search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:
1.	Claims Nos.: because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:
2.	Claims Nos.: because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
3.	Claims Nos.: because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).
Вох П	Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)
This Inte	emational Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:
	1. Claim no.: 1 (alternative a) ) to 3 2. Claim no.: 1 (alternative b) ) to 3 3. Claim no.: 1 (alternative c) ) to 3
1.	As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.	As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3.	As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4. X	No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:
	Claim No.: 1 (alternative a) to 3
Remark	The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.  No protest accompanied the payment of additional search fees.

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter onal Application No PCT/EP 98/05873

	nt document search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
EP 0	329388	Α	23-08-1989	AU	2998489	A	17-08-1989
				CA	1320806		03-08-1993
				CN	1036269	A,B	11-10-1989
				DE	68919095	D	08-12-1994
				DE	68919095	T	01-06-1995
				JP	1302202	Α	06-12-1989
				JP	2725707		11-03-1998
				US	5594088		14-01-1997
				US	5753730	Α	19-05-1998
US 5	389708	Α	14-02-1995	AU	659522	В	18-05-1995
				AU	3211593	Α	05-08-1993
				DE	69309974	D	28-05-1997
				DE	69309974	T	18-12-1997
				EP	0553801		04-08-1993
				JP	5306320		19-11-1993
				KR	9607268	В	30-05-1996
US 4	876019	A	24-10-1989	CA	1269774		29-05-1990
				US	5182034		26-01-1993
				US	5045591		03-09-1991
				US	5051466		24-09-1991
				US	5043382		27-08-1991
				AU	572829		19-05-1988
				AU	2654384		10-09-1984
				BR	8405490		20-02-1985
				DE	3486289		21-04-1994
				DE	3486289		07-07-1994
				EP	0119471		26-09-1984
			•	GB	2144136		27-02-1985
				JP	1092268		11-04-1989
				JP	6037590		18-05-1994
				JP	6037589		18-05-1994
				JP	63270722		08-11-1988
				JP	60500418		28-03-1985
				JP	63052056		17-10-1988
				MX	168172		07-05-1993
			WO	8403288		30-08-1984	
			US	5008033		16-04-1991	
				US	5011647	' A	30-04-1991
				US	5164143		17-11-1992
				ZA	8401145	Α	30-10-1985
115 /	1220727	Α	02-09-1980	NO	 NF		

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In. .rationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05873

A. KLAS	SIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES					
IPK 6	B29C33/60 C08K5/521 C08K5/	19 C08G18/00				
Nach der I	nternationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen K	(lassifikation und der IPK				
	ERCHIERTE GEBIETE	and del IFK				
Recherchi	erter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssym	phole )				
IPK 6	B29C C08K					
Recherchie	erte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen,	soweit diese unter die recherchierten Gebiet	e fallen			
Während d	er internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank	(Name der Datenbank und evtl. verwendete	Suchbegriffe)			
-	ESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN					
Kategorie®	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Anga	be der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.			
X	EP 0 329 388 A (MITSUI TOATSU CH 23.August 1989 siehe Seite 3, Zeile 7 - Zeile 1		1-3			
Α	US 5 389 708 A (KUSUMOTO MASAHIK 14.Februar 1995 siehe Zusammenfassung; Anspruch	·	1-3			
A	US 4 876 019 A (MEYER LOUIS W E 24.Oktober 1989 siehe Anspruch 1	T AL)	1-3			
<b>A</b>	US 4 220 727 A (GODLEWSKI ROBERT 2.September 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Anspruch 1	E)	1-3			
	*					
Weite	ere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu	X Siehe Anhang Patentfamilie				
° Besondere	Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen	"T" Spätere Veröffentlichung die nach dem	internationalon Appolded at			
"E" älteres [	itlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, cht als besonders bedeutsam anzusehen ist Ookument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen	Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur Erfindung zugrundeliegenden Prinzips	Worden ist und mit der			
"L" Veröften	tlichung, die geeignet ist, einen Priontätsanspruch zweifelhaft er-	"X" Veröffentlichen besonderer Bedeut	tung; die beanspruchte Erfindung			
anderer soil ode	en zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer n im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden ir die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ührt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeit	intet werden			
'O" Veröffen eine Be	ttichung, die sich auf eine mündliche Oftenbarung,	kann nicht als auf erfinderischer Tätigke werden, wenn die Veröffentlichung mit d Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbinduse für	Piper oder mehreren enderen			
dem be	anspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	diese Verbindung für einen Fachmann i "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben	namellegend ist			
Jatum des A	bschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Rec	herchenberichts			
	Januar 1999	<b>11</b> 9. 0	4. 99			
Name und Po	ostanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter				
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	ATTALLA G.				
	ATTALLA G.					

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05873 .

Feld I	Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recher hierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)
Gemāß	Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt:
1.	Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich
2.	Ansprüche Nr. weil sie sich auf Beile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich
3.	Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.
Feld II	Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 3 auf Blatt 1)
Die inte	mationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:
2	Anspruch: 1 (Alternative a) ) bis 3 Anspruch: 1 (Alternative b) ) bis 3 Anspruch: 1 (Alternative c) ) bis 3
1.	Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche.
2.	Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchengebühr gerechtfertigt hätte, hat die Behörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.
3.	Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.
4. X	Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchengebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:  Anspruch 1 (Alternative a) ) bis 3
Beme	Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.  Die Zahlung zusätzlicher Recherchengebühren erfolgte ohne Widerspruch.

#### INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur seiben Patentfamilie gehören

Intern .nales Aktenzeichen
PCT/EP 98/05873

Im Recherchenbericht	Datum der	Mitglied(er) der	Datum der
angeführtes Patentdokument	Veröffentlichung	Patentfamilie	Veröffentlichung
EP 0329388 A	23-08-1989	AU 2998489 A	17-08-1989
		CA 1320806 A	03-08-1993
		CN 1036269 A,B	11-10-1989
		DE 68919095 D	08-12-1994
		DE 68919095 T	01-06-1995
		JP 1302202 A	06-12-1989
		JP 2725707 B	11-03-1998
		US 5594088 A	14-01-1997
*		US 5753730 A	19-05-1998
US 5389708 A	14-02-1995	AU 659522 B	18-05-1995
		AU 3211593 A	05-08-1993
		DE 69309974 D	28-05-1997
		DE 69309974 T	18-12-1997
		EP 0553801 A	04-08-1993
		JP 5306320 A	19-11-1993
		KR 9607268 B	30-05-1996
US 4876019 A	24-10-1989	CA 1269774 A	29-05-1990
		US 5182034 A	26-01-1993
		US 5045591 A	03-09-1991
•	•	US 5051466 A	24-09-1991
		US 5043382 A	27-08-1991
		AU 572829 B	19-05-1988
		AU 2654384 A	10-09-1984
		BR 8405490 A	20-02-1985
		DE 3486289 D	21-04-1994
		DE 3486289 T	07-07-1994
		EP 0119471 A	26-09-1984
		GB 2144136 A,B	27-02-1985
		JP 1092268 A	11-04-1989
		JP 6037590 B	18-05-1994
		JP 6037589 B	18-05-1994
		JP 63270722 A	08-11-1988
		JP 60500418 T	28-03-1985
		JP 63052056 B	17-10-1988
		MX 168172 B	07-05-1993
		WO 8403288 A	30-08-1984
		US 5008033 A	16-04-1991
	•	US 5011647 A	30-04-1991
		US 5164143 A	17-11-1992
		ZA 8401145 A	30-10-1985
US 4220727 A	02-09-1980	KEINE	

THIS PAGE BLANK (USPIL